

(19) Japan Patent Office

(11) Japanese Patent Laid-Open Application (Kokai) Number: S63-216000

(12) Unexamined Patent Application Gazette (A)

5 (43) Laid-Open Publication (Kokai) Date: September 8, 1988

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	Identification code	JPO file number
G21K4/00		8406-2G
G03B42/02		Z-7811-2H
G03B42/04		Z-7811-2H

10 Request for examination: Not requested

Number of inventions: 1

(Total 9 pages)

(54) Title of the Invention: Phosphor panel for radiographic intensifying having heating and drying means

15 (21) Application number: S62-50796

(22) Date of filing: March 4, 1987

(72) Inventor: TSUCHINO Hisanori, c/o Konishiroku Photo Ind.

1 Sakuramachi, Hino-shi, Tokyo

(72) Inventor: KANO Akiko, c/o Konishiroku Photo Ind.

20 1 Sakuramachi, Hino-shi, Tokyo

(72) Inventor: NAKANO Kuniaki, c/o Konishiroku Photo Ind.

1 Sakuramachi, Hino-shi, Tokyo

(72) Inventor: SHIMADA Fumio, c/o Konishiroku Photo Ind.

1 Sakuramachi, Hino-shi, Tokyo

25 (71) Applicant: Konica Co. Ltd.

26-2, 1-chome, Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

## Specification

### 1. Title of the invention

Phosphor panel for radiographic intensifying having heating and drying means

### 2. Claims

A phosphor panel for radiographic intensifying characterized by incorporating heating and drying means in a phosphor panel for radiographic intensifying using a phosphor that emits fluorescent light when irradiated with X-rays.

### 3. Detailed description of the invention

#### [Field of industrial application]

The present invention relates to an intensifying screen for direct imaging of medical radiographs or to a fluorescent screen for indirect imaging of medical radiographs.

#### [Background art]

Intensifying screens for direct imaging (usually called intensifying screens) and fluorescent screens for indirect imaging (usually called fluorescent screens) comprise a phosphor that emits fluorescent light when irradiated with X-ray radiation, coated on a support that does not impair X-ray imaging, and, additionally, a protective layer covering the formed phosphor layer. The above intensifying screen, which is supported on the surface of the support in close contact with a photosensitized material (X-ray film) having coated thereon a silver halide photosensitive layer, emits light upon being irradiated with X-ray radiation, thereby indirectly increasing the sensitivity of the photosensitized material towards X-rays. The

fluorescent plate allows converting the X-ray image into a visible image which can be imaged through a camera for indirect imaging, an imaging CRT or the like.

The above fluorescent screens in intensifying screens and fluorescent plates, etc., are usually provided as a panel, and hence both will be collectively referred to, in the description that follows below as phosphor panels for radiographic intensifying, or further shortened to phosphor panels, or simply panels.

Conventional phosphors ordinarily used in the above intensifying screens include, in case of an X-ray film for direct imaging having regular color sensitivity, a phosphor having a main system of calcium tungstenate phosphor with a fluorescence spectrum from 4000 to 5000 Å, or europium-activated barium phosphate phosphors, etc., and in case of an X-ray film for direct imaging having orthomatic color sensitivity, phosphors of gadolinium oxide sulfide doped with a terbium activator and having a peak around 5400 Å, etc. Since the color sensitivity of X-ray films for indirect imaging is orthomatic, cadmium zinc sulfide doped with silver as an activator and having a fluorescence spectrum from 5400 to 5500 Å can be used in the above fluorescent plate.

The above-described phosphors must have a good X-ray energy absorption efficiency, must afford a good light-emission effect, must emit in a fluorescence spectrum that covers effectively the photosensitive spectrum of the photosensitized material, must have no afterglow persistence, and must not impair image sharpness or the imaging operation.

In terms of high X-ray absorption efficiency, high light-emission efficiency, and appropriate light-emission spectral band, preferred phosphors for radiographic intensifying include rare-earth phosphors such as LaOBr:Tb, alkaline earth phosphors such as BaFBr:Eu, BaFCl:Eu etc. Also preferred are alkali halide phosphors such as CsI:Na, CsI:Tl, RbBr:Tl, etc. since, besides sharing the above properties, they can also form phosphor layers readily through vapor-phase deposition methods such as vapor deposition, with phosphor packing densities in the phosphor layer close to 100 %, and which afford remarkable improvements in sensitivity, granularity and image sharpness as compared to phosphor layers obtained by suspending and dispersing phosphor particles in a binder solution and then applying a phosphor coating.

The phosphor panel must also be capable of being repeatedly used (service life).

Accordingly, the above phosphor panel should desirably have properties that allow withstanding long-term use or use over a large number of times without deteriorating the image quality of the radiographic image obtained. For this purpose, the phosphor layer in the above phosphor panel is required to be sufficiently protected from physical and chemical stimuli from outside. However, phosphors are hygroscopic, and in particular the above-mentioned rare-earth phosphors, alkaline earth phosphors, or alkali halide phosphors are highly hygroscopic. When the phosphor layer absorbs water, alkaline earth phosphors (e.g. BaFBr:Eu), etc. decompose losing thereby sensitivity to X-rays. Also, alkali halide type phosphors (e.g. CsI:Na),

etc. fluctuate in sensitivity to X-rays by moisture absorption and dehumidication, whereby photographing conditions become unstable and also image quality of the radiographic image obtained is deteriorated; for these reasons, it would be desirable to protect the above phosphor layer so that no water may be contained therein.

To deal with the above problems in conventional phosphor panels, there are methods which involve selecting low-hygroscopic phosphors, sacrificing thereby some properties, while optionally providing a protective layer covering the phosphor layer, if required.

Such a protective layer, as described in Japanese Unexamined Patent Publication No. S59-42500, is formed by direct coating of a protective layer coating solution on the phosphor layer, or alternatively by adhering onto the phosphor layer a protective layer formed separately beforehand.

However, the above protective layer must be formed as a thin layer, since the drop in transmittance of the water content associated with a thicker layer results in image sharpness deterioration, even though it is not possible to wholly prevent water content transmittance [loss]. It is therefore difficult to use as phosphors for X-ray photographic intensifying such highly hygroscopic phosphors as the above-mentioned alkaline earth metal phosphors (e.g. BaFBr:Eu), alkaline metal phosphors (e.g. CsI:Na), and LaOBr:Tl phosphors, owing to performance deterioration brought about by moisture absorption despite the excellent properties of these phosphors as regards X-ray absorption efficiency, light-emission efficiency, etc.

In order to prolong the service life of the above phosphor panel,

improvements are required particularly as regards moisture-resistance and moisture-prevention means; at present, however, virtually no research has been conducted on moisture prevention apart from methods for lowering the moisture permeability of the above protective layer.

[Object of the invention]

The present invention has been perfected in view of the state of the art as described above in phosphor panels, an object of the present invention being to provide a phosphor panel which can be used under good state for a long time while maintaining dryness of the phosphor layer.

[Constitution of the invention]

The object of the present invention as mentioned above can be accomplished by a phosphor panel for radiographic intensifying, characterized by incorporating heating and drying means in a phosphor panel for radiographic intensifying using a phosphor for emitting fluorescent light when irradiated with X-rays.

As an embodiment of the present invention, the above heating and drying means may be incorporated in the constituent layers or in the support of the phosphor panel, or may be separately provided as a layer comprising a heat generating body.

The invention is explained in detail next.

The phosphor panel using a phosphor emitting light upon irradiation by X-rays comprises generally a phosphor layer (hereinafter abbreviated as phosphor layer) on a support, and various constituent layers for assisting the function of the phosphor layer (e.g.

protective layer, filter layer or adhesive layer, etc.).

Fig. 1 illustrates various embodiments of the phosphor panel of the present invention.

In Fig. 1 (a), 1 is a support, 2H is a heat generating phosphor layer containing incorporated therein a heat generating body for drying (hereinafter abbreviated as heat-generating body), and 3 is a protective layer. In the example shown herein, the protective layer covers up to the peripheral side surface of the phosphor layer. In Fig. 1 (b), a heat generating layer H1 comprising a heat-generating body is provided on the back surface of the support 1 opposite to the phosphor layer 2 in contact with the support 1, and in Fig. 1 (c), a heat generating layer H2 comprising a heat-generating body is provided on the same side as the phosphor layer 2 with respect to the support and in contact with the support, the protective layer 3 covering the entire surface of the phosphor layer 2 only. In Fig. 1 (d), 1H is a heat generating support comprising a heat-generating body incorporated in the support. In Fig. 1 (e), H3 is a supporting heat-generating body in which the heat-generating body itself also functions as the support, and the protective layer 3 covers the entire surface including the phosphor layer 2 and the back surface of the supporting heat-generating body H3. In Fig. 1 (f), a heat generating layer H4 is provided in contact with the upper surface of the phosphor layer 2, while Fig. 1 (g) illustrates an embodiment in which the phosphor layer 2 is sandwiched between the heat generating layers H2 and H4. Fig. 1 (h) shows an example in which the heat generating protective layer 3H has a heat-generating body assembled therein.

The panel of the present invention is not limited to the above examples; herein, the heat-generating body layer uses a transparent substance when the layer comprising a heat-generating body or incorporating a heat-generating body is positioned between the phosphor layer and the photosensitized material.

For the above layer incorporating a heat-generating body or the heat generating support it is preferable to use an electroconductive fine powder of carbon black, a metal fine powder, etc.

Also, for the heat generating layer comprising a heat-generating body may be employed a thin film formed by vapor deposition or sputtering of electrical-resistor metal oxides or metals such as transparent indium oxide, or a coated film of a coating material containing carbon black, a metallic fine powder, etc. dispersed or suspended therein.

Carbon fiber sheet, etc. may be employed for the supporting heat-generating body in which the above heat-generating body itself also functions as the support.

The heating temperature range for drying or dehumidication of the panel may be 40 to 150 °C, preferably 40 to 80 °C; within that temperature range, non-heat-resistant materials (e.g. polyethylene terephthalate, etc.) can be freely used for the support and the phosphor layer. Too high a heating temperature may result in reduced sensitivity of the phosphor layer during X-ray irradiation, may cause afterglow to increase, or the photosensitized material may undergo heat fogging, all of which is undesirable.

Heating may take place at any desired timing, during X-ray



irradiation for creating an X-ray image and/or during non-X-ray irradiation. The time required for drying can be about 1.0 to 2.0 hours, after which time sensitivity can be restored to virtually 100 %, at 80 °C, even for a panel in which moisture content has reduced relative sensitivity to 30 %. Drying efficiency (sensitivity restoration speed) is better for a binder-free phosphor layer formed by vapor phase deposition.

It is also possible to take such measures as setting a higher heating temperature during non-X-ray irradiation than during X-ray irradiation to enhance thereby the drying effect, or discontinuing heating during X-ray irradiation.

A successive drying treatment may also be performed every time [the panel] is used, or alternatively a comprehensive dehumidication treatment may be performed after prolonged storage, provided that the function of the panel has not been rendered irrecoverable through non-use at night, etc., or through decomposition of the phosphor by moisture.

When a heat-generating body is incorporated in the panel as in the embodiment described above, the heat-generating body may adopt any desired pattern, provided that it is a form capable of forming a current circuit and having sufficient heating effect on the whole panel surface. Examples thereof are shown in Fig. 2. Fig. 2 (a) is an example in which a uniform thin layer circuit is formed in the heat-generating body, Fig. 2 (b) is an example of a comb-type [circuit] and Fig. 2 (c) is an example of a bent single wire type circuit. In Fig. 2, P is an electrode and H is the heat-generating body.

Next, drying temperature control of the panel can be easily done by combining a temperature detector such as a thermocouple, etc. with a temperature controller and a heater power source. Fig. 3 shows a block diagram of one example thereof.

5        Separate heating and drying devices may also be used concomitantly.

An example of the dehumidication efficiency of the panel of the present invention is shown in Fig. 4. The structure of the panel is constituted as in Fig. 1 (c), and a CsI:Na phosphor is used as the  
10        phosphor.

Also, Fig. 5 shows the relationship between the water content in the phosphor layer of the above panel (water mg/photostimulable layer 9) and fluorescent emission intensity.

As is apparent from the figures, dehumidication and moisture  
15        prevention of the layer are effected by heating of the phosphor layer to ensure permanent characteristics over the service life of the panel.

Various polymeric materials, glasses, wools, cottons, papers, metals, etc., as well as combinations thereof, may be employed as the support used in the panel of the present invention. Materials which  
20        can be worked into flexible sheets or webs may be employed, such as those used in handling of information recording materials; from this point of view, it is preferable to use plastic films such as cellulose acetate films, polyester films, polyethylene terephthalate films, polyamide films, polyimide films, triacetate films, polycarbonate  
25        films, etc.

The layer thickness of these supports, which may differ

depending on the material of the support, ranges generally from 80  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ , and more preferably from 150  $\mu\text{m}$  to 500  $\mu\text{m}$ , from the viewpoint of handling.

The surface of these supports may be a smooth surface, or it can be also made a matte surface in order to improve adhesiveness towards the phosphor layer, to which end [the support] may also be provided with a subbing.

X-ray phosphors that can be used as phosphors in the phosphor panel of the present invention include, for instance,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  $\text{Cd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  $(\text{Y,Cd})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  $(\text{Y,Cd})_2\text{O}_2:\text{Tb,Tm}$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ;  $\text{Cd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ;  $(\text{Y,Cd})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ;  $\text{Cd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ;  $(\text{Y,Cd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ;  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ;  $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ ;  $\text{CdPO}_4:\text{Tb}$ ;  $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ ;  $\text{YPO}_4:\text{Eu}$ ;  $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ ;  $\text{LaOBr}:\text{Tb,Tm}$ ;  $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ ;  $\text{LaOCl}:\text{Tb,Tm}$ ;  $\text{CdOBr}:\text{Tb}$ ;  $\text{CdOCl}:\text{Tb}$ ;  $\text{CaWO}_4$ ;  $\text{CaWO}:\text{Pb}$ ;  $\text{MgWO}_4$ ;  $\text{BaSO}_4:\text{Pb}$ ;  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ba, Sr})\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ba,Sr})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}$ ;  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}$ ;  $\text{BaF}_2,\text{BaCl}_2,\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{BaF}_2,\text{BaCl}_2,\text{BaSO}_4,\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ba,Mg})\text{F}_2,\text{BaCl}_2,\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{CsI}:\text{Na}$ ;  $\text{CsI}:\text{Ti}$ ;  $\text{RbBr}:\text{Ti}$ ;  $\text{RbBr,CsBr}:\text{Ti}$ ;  $\text{NaI}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ;  $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Ag}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$ ;  $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Cu}$ ;  $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Cu,Al}$ ;  $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Au,Al}$ ;  $\text{HfP}_2\text{O}_7:\text{Cu}$ , etc.

However, the phosphor used in the panel of the present invention is not limited to the phosphors as described above, and any phosphor capable of exhibiting light emission upon X-ray irradiation may be employed.

The present invention is particularly effective when using, among the above-listed phosphors, low water-content phosphors such

as LaOBr:Tb phosphors, alkaline earth metal phosphors, and alkaline metal phosphors.

The panel of the present invention may have a group of phosphor layers comprising one or two or more phosphor layers containing at least one of the phosphors as mentioned above. Also, the phosphors contained in the respective phosphor layers may be the identical or different from each other.

The above phosphor layer may be formed on the support at the layered portion containing no binder by vapor deposition, sputtering, etc. of the phosphor, as described in Japanese Unexamined Patent Publication No. S61-73100, or alternatively, the phosphor may be dispersed in a suitable binder to prepare a coating solution that is coated on the support. The average particle diameter of the phosphor ranges then from 0.1  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ , preferably from 0.5  $\mu\text{m}$  to 30  $\mu\text{m}$ . When a binder is used in the panel of the present invention, binders conventionally used for layer constitution may be employed herein, including proteins such as gelatin, polysaccharides such as dextran or gum arabic, polyvinyl butyrate, polyvinyl acetate, nitrocellulose, ethyl cellulose, vinylidene chloride-vinyl chloride copolymers, polymethyl methacrylate, vinyl chloride-vinyl acetate copolymers, polyurethane, cellulose acetate butyrate, polyvinyl alcohol, etc.

However, in the panel of the present invention, as particularly proposed in the above Japanese Unexamined Patent Publication No. S61-73100, the phosphor layer has preferably a structure containing no binder. Methods for forming a phosphor layer containing no binder include the following methods.

A first method is vapor deposition. In such a method, a support is first placed in a vapor deposition device and then the device is internally evacuated to a vacuum degree of about  $10^{-6}$  Torr. Subsequently, at least one of the above phosphors is evaporated by heating through resistance heating, electron beam heating, etc. to deposit a phosphor to a desired thickness on the above support surface.

A phosphor layer containing no binder is formed as a result, though it is also possible to form the phosphor layer over a number of times into which the above vapor deposition step may be subdivided. It is also possible to perform co-vapor deposition in the above vapor deposition step by using a plural number of resistance heaters or electron beams.

In the above vapor deposition method, moreover, starting materials for the phosphor can be co-vapor deposited by use of a plural number of resistance heaters or electron beams, whereby the desired phosphor can be synthesized simultaneously with the formation of the phosphor layer on the support.

In the above vapor deposition method, furthermore, the material to be deposited may be cooled or heated, if necessary, during vapor deposition. The phosphor layer may also be subjected to a thermal treatment after completion of the vapor deposition.

A second method is sputtering. In such a method, as in the vapor deposition method, the support is placed in a sputtering device and then the device is internally evacuated once to a evacuation degree of about  $10^{-6}$  Torr, following which an inert gas such as Ar, Ne, etc. as the sputtering gas is infused into the sputtering device to afford

a gas pressure of about  $10^{-3}$  Torr.

Next, by sputtering the above phosphor as the target, the phosphor is deposited to a desired thickness on the above support surface, whereby the phosphor layer can be formed similarly as the above vapor deposition method.

A third method is CVD. In such a method, a phosphor layer containing no binder is obtained on the support by decomposing the phosphor or an organometallic compound containing starting materials of the phosphor using energy such as heat, high frequency power, etc.

A fourth method is blowing. In such a method, a phosphor layer containing no binder is obtained on the support by blowing phosphor powder onto a tacky layer.

The layer thickness of the phosphor layer of the panel of the present invention may vary depending on the sensitivity of the panel to X-rays, the kind of the phosphor, etc., but it may be within the range from 60  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$  when containing no binder, more preferably from 100  $\mu\text{m}$  to 800  $\mu\text{m}$ , and within the range from 100  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$  when containing a binder, more preferably from 100  $\mu\text{m}$  to 500  $\mu\text{m}$ .

A protective layer such as those described above is preferably provided in the present invention. Examples of materials for the protective layer include, for instance, cellulose derivatives such as cellulose acetate, nitrocellulose, ethyl cellulose, etc., or polymethyl methacrylate, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, polycarbonate, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile, polymethylallyl alcohol,

polymethyl vinyl ketone, cellulose diacetate, cellulose triacetate, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyglycine, polyacrylamide, polyvinylpyrrolidone, polyvinylamine, polyethylene terephthalate, polyethylene, polyvinylidene chloride, polyvinyl chloride, polyamide (nylon), polytetrafluoroethylene, polytrifluorochloroethylene, polypropylene, tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymers, polyvinyl isobutyl ether, polystyrene, etc.

Furthermore, as described in Japanese Unexamined Patent Publication No. S61-176900, a coating solution containing at least a radiation-curable resin and/or a thermosetting resin may be coated on the surface on which the protective layer is to be provided, the above coating solution being cured through radiation such as UV rays or electron beams and/or through heating by means of a device as described in Japanese Unexamined Patent Publication No. S61-176900.

The above radiation-curable resin may include compounds having unsaturated double bonds or compositions containing such compounds, examples of which include preferably prepolymers and/or oligomers having two or more unsaturated double bonds, which can additionally contain, as reactive diluents, monomers having unsaturated double bonds (vinyl monomers).

The layer thickness of one layer of the protective layer formed as described above is preferably within the range from about 0.5  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$ , more preferably from about 1  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ . An inorganic substance layer such as of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. may also be

formed by vacuum vapor deposition, sputtering, etc. The above inorganic substance layer should preferably have a layer thickness of about 0.1  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ .

The panel of the present invention may be prepared by first providing a phosphor layer on a support and then forming a protective layer on the phosphor layer, or alternatively by attaching to the phosphor layer a protective layer formed beforehand. Alternatively, a procedure may also be employed in which the support is provided after formation of the phosphor layer on the protective layer.

The protective layer, moreover, is preferably devoid of detrimental absorption in the fluorescence spectral region.

#### [Examples]

The present invention is described below by referring to Examples.

#### Example 1

A chemical reinforced glass having a thickness of 500  $\mu\text{m}$ , as the support, was placed in a vapor deposition vessel. Next, an alkali halide phosphor ( $\text{CsI:0.003Na}$ ) was charged in a tungsten boat for resistance heating, electrodes for resistance heating were set, and the vapor deposition vessel was then evacuated to a vacuum degree of  $2 \times 10^{-6}$  Torr.

Next, a current was passed through the tungsten boat, and the alkali halide phosphor was evaporated by resistance heating to be deposited on the chemical reinforced glass until the layer thickness of the phosphor layer reached 300  $\mu\text{m}$ .

The panel was taken out in the atmosphere, then an



electroconductive film sheet having ITO vapor-deposited on a polyimide film (by Micro Gijutsu Kenkyusho, 10  $\Omega$ /square) was adhered onto the surface of the chemical reinforced glass where no photostimulation layer was provided, while a transparent polyethylene terephthalate sheet having a thickness of 20  $\mu$ m was adhered onto the phosphor layer surface, to yield a panel A of the present invention with a structure as shown in Fig. 1 (b).

The panel A was assembled with electrodes and a temperature control circuit as shown in Fig. 3, and was left to stand in a thermostat chamber at 30 °C and relative humidity of 70 % while the phosphor layer was heated to 80 °C, and the sensitivity change over time was measured to obtain the results shown in Fig. 6 curve a.

#### Example 2

Following the same procedure as in Example 1, except that the phosphor layer was heated at 140 °C, sensitivity change over time was measured to obtain Fig. 6 curve b.

#### Example 3

A panel B of the present invention was obtained following the same procedure as in Example 1, except that herein a chemical reinforced glass with the thickness of 500  $\mu$ m having a transparent electroconductive film (ITO, 10  $\Omega$  / square ) vapor-deposited thereon was used on the side where the phosphor layer is provided beforehand as the support. On the transparent electroconductive film was provided a SiO film (2000 Å) for preventing of the reaction between the transparent electroconductive film and the phosphor. Next, the sensitivity change over time of the panel B was measured in the same

manner as in Example 1 to obtain the results shown in Fig. 6 curve c.

#### Comparative example 1

The phosphor layer of the panel A prepared in Example 1 was left to stand in a thermostat chamber at 30 °C and relative humidity of 70 % without heating, and the sensitivity change over time was measured to obtain the results shown in Fig. 6 curve p.

Fig. 6 shows that, by heating the phosphor layer, the panel of the present invention prevents lowering in sensitivity caused by moisture absorption, which ensures service life.

#### Example 4

A phosphor layer coating solution was prepared by mixing and dispersing 8 parts by weight of an alkali halide phosphor ( $0.9\text{RbBr} \cdot 0.1\text{CsI}$ ;  $0.0001/\text{Ti}$ ), 1 part by weight of a polyvinyl butyral resin and 5 parts by weight of a solvent (cyclohexanone). Next, the coating solution was applied uniformly on a chemical reinforced glass support with the thickness of 500  $\mu\text{m}$  placed horizontally, and was dried naturally to form a photostimulation layer with the thickness of 300  $\mu\text{m}$ .

The same electroconductive sheet as in Example 1 was adhered onto the surface of the chemical reinforced glass of the thus obtained panel where no phosphor layer was provided, and a transparent polyethylene terephthalate sheet with the thickness of 20  $\mu\text{m}$  was adhered on the phosphor layer surface, to yield a panel C of the present invention.

The panel A of Example 1 and the panel C of the present Example were left to stand for a sufficiently long time in a thermostat

chamber at 30 °C and relative humidity of 80 %, after which they were taken out [and transferred to] a thermostat chamber at 30 °C and relative humidity of 60 %, and then were assembled with a temperature control circuit as shown in Fig. 3, whereupon the phosphor layer was heated to 80 °C for studying sensitivity recovery of the above storage panels A, C. The results are shown in Fig. 8 curve d (panel A) and curve e (panel C).

#### Comparative example 2

The panel A of Example 1 was left to stand similarly as in Example 4 for a sufficiently long time in a thermostat chamber at 30 °C and relative humidity of 80 %, and was taken out [and transferred to] a thermostat chamber at 30 °C and relative humidity of 60 %, after which sensitivity recuperation of the panel A was examined without heating the phosphor layer. The results are shown in Fig. 7, curve q.

Fig. 7 shows that the sensitivity of the panel of the present invention can be restored by heating of the phosphor layer, even with sensitivity having dropped once through moisture absorption. Among the storage panels of the present invention, the sensitivity of the panel A can be restored more rapidly because no binder is contained therein.

#### [Effect of the invention]

As described above, the panel of the present invention having a built-in heating mechanism has desirable behaviors, namely:

(1) absorption of moisture by the phosphor can be averted through heating, thereby preventing a drop in sensitivity towards radiation;

(2) moisture adsorbed onto the phosphor is released through

heating, restoring thereby the performance of the phosphor impaired by moisture adsorption;

(3) trap level causing long-lived afterglow is reduced through heating, which improves S/N.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a sectional view showing an embodiment of the panel of the present invention. Fig. 2 is a chart showing a circuit pattern of the heat-generating body; Fig. 3 is a block diagram of temperature control.

Fig. 4 is a graph showing the dehumidication efficiency of the phosphor layer of the panel; Fig. 5 is a graph showing the relationship between water content and sensitivity in the phosphor layer.

Fig. 6 illustrates the temperature effect for moisture prevention; and Fig. 7 is a graph showing sensitivity restoration behaviors by heating.

1 Support

2 Phosphor layer

3 Protective layer

1H Heating support

2H Heating phosphor layer

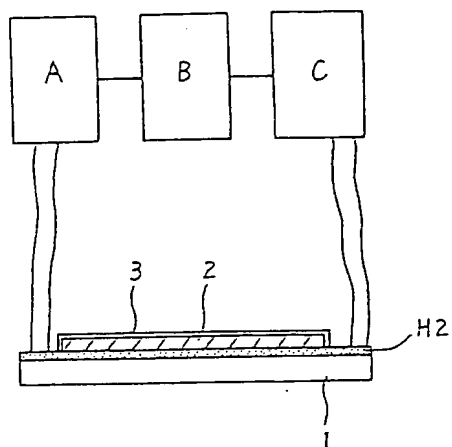
3H Heating protective layer

H1, H2, and H4 Heating layers

H3 Supporting heating body

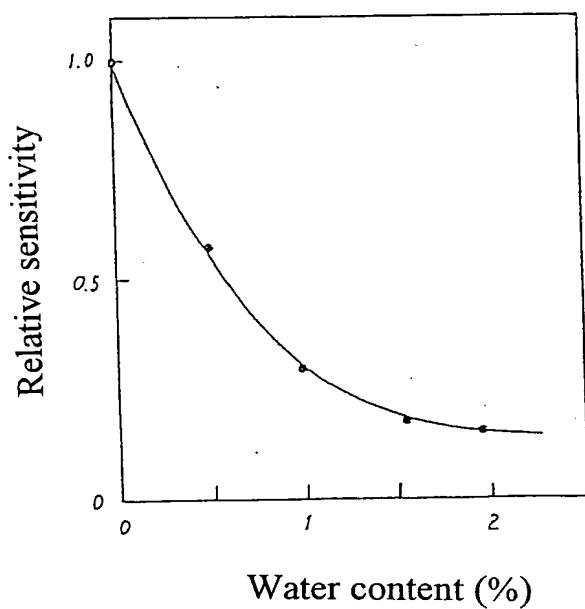
Applicant: Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.

第 3 图

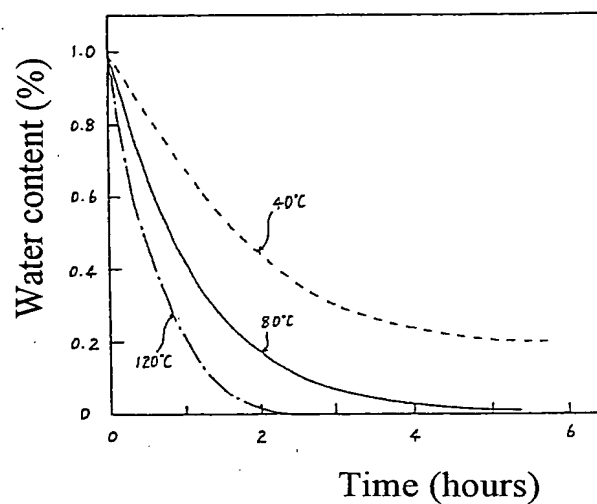


A: Temperature detector  
 B: Temperature controller  
 C: Heater power source  
 H2: Heating layer

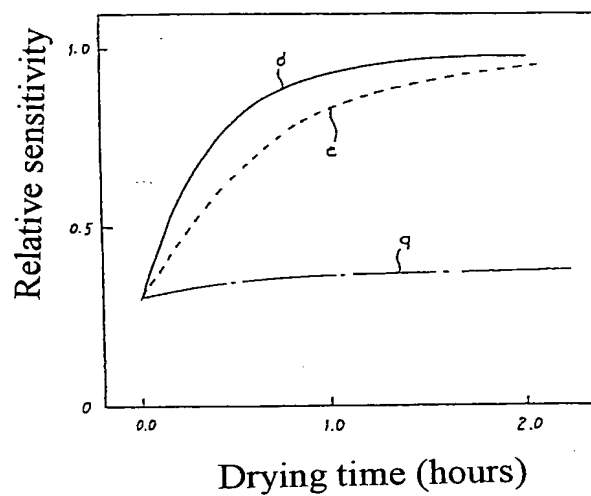
第 5 图



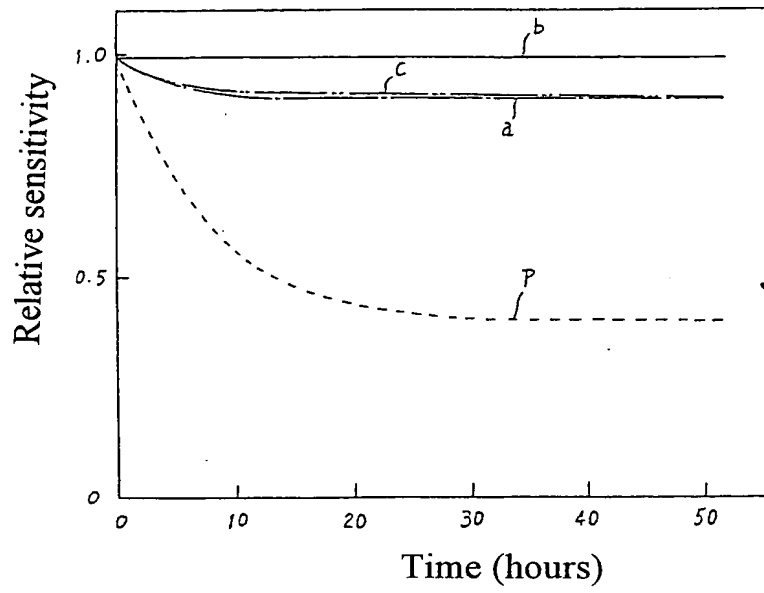
第 4 图



第 7 图



第 6 図



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-216000

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>G 21 K 4/00  
G 03 B 42/02  
42/04

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月8日

8406-2G  
Z-7811-2H  
Z-7811-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 加熱乾燥手段を有するX線写真増感用蛍光体パネル

⑮ 特 願 昭62-50796

⑯ 出 願 昭62(1987)3月4日

⑰ 発 明 者 土 野 久 憲 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 加 野 亜 紀 子 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 中 野 邦 昭 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑰ 発 明 者 島 田 文 生 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
 ⑰ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

加熱乾燥手段を有するX線写真増感用  
 蛍光体パネル

## 2. 特許請求の範囲

X線照射時に蛍光を発する蛍光体を用いるX線  
 写真増感用蛍光体パネルに加熱乾燥手段を組み込  
 んだことを特徴とするX線写真増感用蛍光体パネル。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は医学用X線写真の直接撮影用増感スク  
 リーン或は間接撮影用蛍光スクリーンに関する。

## [発明の背景]

直接撮影用増感スクリーン(intensifying scre  
 en、一般に増感紙と呼ばれる)及び間接撮影用蛍  
 光スクリーン(fluorescent screen、一般に蛍光  
 板と呼ばれる)は、X線によって蛍光を発する蛍  
 光体を、X線撮影に支障のない支持体上に設置し、  
 更に形成された蛍光体層を保護層で被覆したもの  
 である。前記増感紙は支持体の表面にハロゲン化

銀感光層が塗設された写真感光材料(Xレイフィ  
 ルム)に密着させられて保持され、X線が照射さ  
 れることによって発光し、写真感光材料のX線に  
 対する感度を間接的に向上させている。また蛍光  
 板に於てはX線像を可視画像に変換し、これを間  
 接撮影用カメラあるいは撮影管等で撮影可能にし  
 ている。

前記増感紙、蛍光板等の蛍光スクリーンは一般  
 にパネル形態をなしているもので以後の説明には両  
 者を一括してX線写真増感用蛍光体パネル、更に  
 省略して蛍光体パネル或は単にパネルと称する。

前記増感紙に使用する蛍光体は、従来一般的に  
 直接撮影用Xレイフィルムの感色性がレギュラー  
 である場合には4000~5000Åに蛍光スペクトルを  
 有するタングステン酸カルシウムを主系統とした  
 蛍光体ユーロビウム賦活硫酸バリウム蛍光体等が  
 用いられ更に直接撮影用Xレイフィルムの感色性  
 がオルソマチックの場合にはテルビウムを賦活  
 剤とした酸化硫化カドリウム系の5400Å付近に  
 ピークを有する蛍光体等が用いられている。また

FHP99-15  
 A-KR  
 06.3.13

間接撮影用Xレイフィルムの高感性はオルソマティックであるので前記蛍光板は5400-5500Åに蛍光スペクトルを有する銀を感活剤とする硫化カドミウム亜鉛系のものが使用される。

ところで前記蛍光体は、まづX線エネルギーの吸収効率のよいこと、発光効果のよいこと、写真感光材料の蛍光スペクトルを効率よくカバーする蛍光スペクトルを発すること、残光がなく画像の鮮鋭性、撮影操作に支障を与えぬことが要求される。

ここに於て、 $\text{LaOBr:Tb}$ 等の希土類蛍光体、 $\text{BaFBr:Eu}$ 、 $\text{BaFCe:Eu}$ 等のアルカリ土類蛍光体はX線の吸収効率、発光効率が高く発光スペクトル領域も好適であり、X線写真増感用蛍光体として好しい。また $\text{CsI:Na}$ 、 $\text{CsI:Tl}$ 、 $\text{RbBr:Tl}$ 等のアルカリハライド蛍光体は前記性能を備えると共に蒸着等の気相堆積法によって容易に蛍光体層を形成できるので蛍光体層中の蛍光体充填密度が100%に近く、結着剤溶液中に蛍光体粒子を懸濁、分散させた蛍光体塗料を塗布した蛍光体層に比べ感度、粒状性及

対処するため特性を犠牲にして吸湿性の少ない蛍光体を選び且つ必要に応じ蛍光体層面を保護層で被覆する方法がとられてきた。

この保護層は、たとえば特開昭59-42500号に記載されているように、保護層用塗布液を蛍光体層上に直接塗布して形成されるか、あるいはあらかじめ別途形成した保護層を蛍光体層上に接着する方法により形成されている。

しかし、前記保護層は層厚を厚くして水分の透過率を下げようとするとも画像の鮮鋭性が劣化してしまうため薄層化する必要があり、水分の透過を完全に防止することは不可能であった。このため前記 $\text{BaFBr:Eu}$ のようなアルカリ土類金属系の蛍光体、 $\text{CsI:Na}$ のようなアルカリ金属系の蛍光体あるいは $\text{LaOBr:Tl}$ 蛍光体等の吸湿性が著しい蛍光体は、吸湿による特性の劣化が起こりこれら蛍光体はX線吸収効率、発光効率などの諸特性が優れているにもかかわらず、X線写真増感用蛍光体として利用することは困難であった。

前記蛍光体パネルの耐用性を向上するために特

び画像の鮮鋭性が著しく向上して好ましい。

また更に蛍光体パネルには繰返し使用が可能であること(耐用性)が強く要求される。

即ち、前記蛍光体パネルは、得られるX線画像の画質を劣化させることなく長期間あるいは多数回の繰返しの使用に耐える性能を有することが望まれる。そのためには前記蛍光体パネル中の蛍光体層が外部からの物理的あるいは化学的刺激から十分に保護される必要がある。しかしながら蛍光体は一般に吸湿性であり、とくに前記希土類、アルカリ土類或はアルカリハライド系の蛍光体は吸湿性が強い。前記蛍光体層が水分を吸収すると、アルカリ土類系蛍光体(例えば $\text{BaFBr:Eu}$ )等は分解しX線に対する感度が低下する。またアルカリハライド系蛍光体(例えば $\text{CsI:Na}$ )等は吸湿、脱湿によりX線に対する感度が変動し、撮影条件が不安定となり、また得られるX線画像の画質の劣化をもたらすため、前記蛍光体層に水分が含まれないよう保護することが望まれる。

従来の蛍光体パネルにおいては、上記の問題に

に耐湿性防湿手段の点でのよりいっそうの改良が望まれているが、前記保護層の透湿性を低下させるための方法以外は防湿性に関してほとんど検討されていないのが現状である。

#### 【発明の目的】

本発明は、蛍光体パネルにおける前述のような現状に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は蛍光体層の乾燥度を保ち、長期間にわたり良好な状態で使用が可能である蛍光体パネルを提供することにある。

#### 【発明の構成】

前記した本発明の目的は、X線照射時に蛍光を発する蛍光体を用いるX線写真増感用蛍光体パネルに加熱乾燥手段を組み込んだことを特徴とするX線写真増感用蛍光体パネルによって達成される。

尚本発明の態様として前記加熱乾燥手段は蛍光体パネルの構成層、支持体中に含有組込まれてもよいし、発熱体からなる層を別途設けてもよい。

次に本発明を具体的に説明する。

X線照射時蛍光を発する蛍光体を用いる蛍光体



パネルは、一般に支持体上に蛍光体層(以後蛍光層と略称する)と該蛍光層の機能を補完するための各種構成層(例えば保護層、フィルタ層或は接着層等)からなっている。

第1図に本発明の蛍光体パネルの各種態様を示す。

第1図(a)において、1は支持体、2は乾燥乾燥用発熱体(以後発熱体と略称する)が含有組込まれた発熱蛍光層、3は保護層である。尚該保護層が蛍光層の周側面まで被覆する例を示した。同図(b)は蛍光層2に対する支持体1の裏面に発熱体からなる発熱層H1が支持体1に接して設けられており、同図(c)において発熱体からなる発熱層H2は支持体1に同じ蛍光層2と同側、支持体に接して設けられ、保護層3は蛍光層2のみの全表面を被覆している。同図(d)においてHは支持体中に発熱体が含有組込まれた発熱支持体である。同図(e)においては、H3は発熱体自身が支持体を兼ねる支持発熱体であり、保護層3が蛍光層2及び支持発熱体H3の裏面を含め全表面を包んで被覆している。

パネルの乾燥もしくは防湿のための加熱温度範囲は40～150℃、好しくは40～80℃であって、該温度範囲においては、支持体、保護層に非耐熱性素材(例えばポリエチレンテレフタレート等)使用の自由が許される。また加熱温度が高すぎると、X線照射時に蛍光層の感度低下を生じたり、残光量が增大したり、写真感光材料が熱カブリを生じたりして好しくない。

加熱の時期はX線画像を与えるX線照射時および/または非照射時の任意時期でよい。乾燥に要する時間は含湿により30%相対湿度に低下したパネルに於ても80℃で1.0～2.0時間ではほぼ100%に回復できる。尚気相堆積による結着剤フリーの蛍光層の方が乾燥効率(感度回復速度)がよい。

また照射時よりも非照射時の加熱温度を高め乾燥効果を上げる等の方策を講じてよいし、照射時は加熱を中止するようにしてもよい。

また使用の度毎に逐次乾燥処理を行ってもよいし、夜間等の非使用時或は蛍光体が水分により分解しその機能回復不能に陥入らない限度の長期貯

同図(f)は発熱層H4が蛍光層2の上面に接して設けられ、同図(g)では蛍光層2が発熱層H2およびH4に差込まれた態様である。同図(h)は発熱体が含有組込まれた発熱保護層H3を有する例である。

本発明のパネルは上例に限らないが、発熱体からなるか或は発熱体が含有組込まれた層が蛍光層と写真感光材料との間に位置する場合には、該パネル該発熱体層は蛍光に対し透明な物質が用いられる。

前記発熱体が含有組込まれた層あるいは発熱支持体にはカーボンブラック、金属微粉末等の導電性微粉末を用いられることが好しい。

また発熱体からなる発熱層には、透明な酸化インジウム等の電気抵抗体の金属酸化物或は金属等の蒸着、スパッタリングによる薄膜、またはカーボンブラック、金属微粉末等を分散懸濁する塗料の塗布膜が用いられる。

また、前記発熱体自身が支持体を兼ねる支持発熱体には、カーボンファイバシート等が用いられる。

切後に一括除湿処理を行ってもよい。

前記した態様の例のように発熱体をパネルに組込む場合、発熱体は電流回路を形成しパネル全面に充分加熱効果を及ぼしうる形態及び配置に関する支障を避けた形態であれば如何様のパターンを採ってもよい。その例を第2図に示す。同図(a)は発熱体に均一厚層回路を形成させた例であり、同図(b)は槽型、同図(c)は屈曲単線型回路とした例である。第2図においてPは電極、Hは発熱体である。

次にパネルの乾燥温度制御は熱電対等の温度検出器に温度制御器、ヒータ用電源を組合せることによって容易に行うことができる。第3図にその1例のブロック図を示した。

また別個に加熱・乾燥装置を併用してもよい。

次に本発明のパネルの除湿効率の一例を第4図に示す。該パネルの構造は第1図(c)の仕様であり、蛍光体としてはCsI:H<sub>2</sub>蛍光体を用いている。

また第5図に前記パネルの蛍光層の含水率(水 $\mu$ g/坪 $\times$ 厚 $\mu$ m)と蛍光発光強度の関係を示す。

図に明かなように蛍光層の加熱により、該層の

除湿及び防湿がなされ、パネルの耐用性が保証される。

本発明のパネルにおいて用いられる支持体としては各種高分子材料、ガラス、ワール、木綿、紙、金属等が用いられ、またそれらの組合せとしてもよい。価値記録材料としての取扱い上可燃性のあるシート或いはウェブに加工できるものでもよく、この点から例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネイトフィルム等のプラスチックフィルムが好ましい。

また、これら支持体の厚厚は用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には $80\mu\text{m}$ — $1000\mu\text{m}$ であり、取扱い上の点から、さらに好ましくは $150\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ である。

これら支持体の表面は滑面であってもよいし、蛍光層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよいしまた下引層を設けてもよい。

あってもよい。

上記蛍光体のうち特に水分に弱い蛍光体は、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 系蛍光体、アルカリ土類金属系蛍光体、アルカリ金属系蛍光体であり、これら蛍光体に本発明を適用するとその効果は特に大きい。

本発明のパネルは前記の蛍光体の少なくとも一種類を含む一つ若しくは二つ以上の蛍光層から成る蛍光層群を有してもよい。また、それぞれの蛍光層に含まれる蛍光体は同一であってもよいが異なってもよい。

前記蛍光層は、特開昭61-73100号に述べられているように蛍光体を蒸着法、スパッタリング法等の方法を用いることにより結着剤を含有しない層状構成として支持体上に形成してもよいし、蛍光体を適当な結着剤中に分散して塗布液を調製し、それを支持体上に塗布することにより形成してもよい。この時蛍光体粒子の平均粒径は $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 、好しくは $0.5\sim 30\mu\text{m}$ である。本発明のパネルにおいて、結着剤を用いる場合には、例えばゼラチンの如き蛋白質、デキストランの如きポリサッ

本発明の蛍光体パネルに用いられる蛍光体としては、

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Tb},\text{Tm}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{YPO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb},\text{Tm}$ 、 $\text{LaOCe}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOCe}:\text{Tb},\text{Tm}$ 、 $\text{GdOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{GdOCe}:\text{Tb}$ 、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ 、 $\text{HgWO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Pb}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba},\text{Sr})_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFCe}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFCe}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba},\text{Mg})\text{F}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CsI}:\text{Na}$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 、 $\text{RbBr}:\text{Tl}$ 、 $\text{RbBr},\text{CsBr}:\text{Tl}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Cu},\text{Al}$ 、 $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}:\text{Au},\text{Al}$ 、 $\text{HfP}_2\text{O}_7:\text{Cu}$ 等のX線蛍光体があげられる。

しかし、本発明のパネルに用いられる蛍光体は、前述の蛍光体に限られるものではなく、X線照射時に発光を示す蛍光体であればいかなる蛍光体で

カライドまたはアラビアゴム、ポリビニルブチラート、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマ、ポリノチルノタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマ、ポリウレタン、セルロースアセテートブチラート、ポリビニルアルコール等のような通常層構成に用いられる結着剤が使用される。

しかし、本発明のパネルに関しては、とくに前記特開昭61-73100号において提案されているように、蛍光層が結着剤を含有しない構造を有することが好ましい。結着剤を含有しない蛍光層の形成法としては、以下のような方法があげられる。

第1の方法として蒸着法がある。該方法においては、まず支持体を蒸着装置内に設置した後装置内を排気して $10^{-6}\text{Torr}$ 程度の真空度とする。次いで、前記蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロンビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に蛍光体を所望の厚さに堆積させる。

この結果、結着剤を含有しない蛍光層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて蛍光層

を形成することも可能である。また、前記蒸着工程では複数の低抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着を行うことも可能である。

また、前記蒸着法においては、蛍光体原料を複数の低抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする蛍光体を合成すると同時に蛍光層を形成することも可能である。

さらに前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着物を冷却あるいは加熱してもよい。また、蒸着終了後蛍光層を加熱処理してもよい。

第2の方法としてスパッタリング法がある。該方法においては、蒸着法と同様に支持体をスパッタ装置内に設置した後装置内を一旦排気して $10^{-4}$  Torr程度の真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとしてAr, Ne等の不活性ガスをスパッタ装置内に導入して $10^{-2}$  Torr程度のガス圧とする。

次に、前記蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体表面に蛍光体を所望の厚さに堆積させ、前記蒸着法と同様に蛍

ースなどのセルロース誘導体、あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリロニトリル、ポリメチルアクリルアルコール、ポリメチルビニルケトン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリグリシン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアミン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド(ナイロン)、ポリ四弗化エチレン、ポリ三弗化-塩化エチレン、ポリプロピレン、四弗化エチレン-六弗化プロピレン共重合体、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリスチレンなどがあげられる。

また、特開昭61-176900号に述べられているように放射線硬化型樹脂または熱硬化型樹脂の少なくともいずれか一方を含有する塗布液を保護層を設置すべき面に塗布し、特開昭61-176900号に示したような装置を用いて紫外線あるいは電子線など

光層を形成することができる。

第3の方法としてCVD法がある。該方法は目的とする蛍光体あるいは蛍光体原料を含有する有機金属化合物を熱、高周波電力等のエネルギーで分解することにより、支持体上に結着剤を含有しない蛍光層を得る。

第4の方法として吹着け法がある。該方法は蛍光体粉末を結着剤上に吹き着けることにより支持体上に結着剤を含有しない蛍光層を得る。

本発明のパネルの蛍光層の層厚は、目的とするパネルのX線に対する感度、蛍光体の種類等によって異なるが、結着剤を含有しない場合で $60\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ ~ $800\mu\text{m}$ の範囲から選ばれるのが好ましく、結着剤を含有する場合で $100\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ の範囲から選ばれるのが好ましい。

本発明に於ては前記のような保護層を設けることが好ましい。保護層用材料としては、たとえば酢酸セルロース、ニトロセルロース、エチルセルロ

スの放射線の照射および/または加熱を施して前記塗布液を硬化させてもよい。

前記放射線硬化型樹脂としては、不飽和二重結合を有する化合物またはこれを含む組成物であればよく、このような化合物は、好ましくは不飽和二重結合を2個以上有するプレポリマおよび/またはオリゴマであり、さらに、これらに不飽和二重結合を有する単量体(ビニルモノマ)を反応性希釈剤として含有させることができる。

前記のように形成される保護層の一層の層厚は $0.5\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 程度の範囲にあることが好ましい。また $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の無機物質層を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成してもよい。前記無機物質層の層厚は $0.1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

本発明のパネルは、支持体上に蛍光層を設けた後に該蛍光層上に保護層を形成して製造してもよいし、あらかじめ形成した保護層を前記蛍光層上に付設して製造してもよい。あるいは保護層上に蛍光層を形成した後、支持体を設ける手順をとっ

てもよい。

尚保護層には蛍光スペクトル領域に有害な吸収がないことが好ましい。

#### 【実施例】

次に、実施例によって本発明を説明する。

##### 実施例 1

支持体として500 $\mu$ m厚の化学強化ガラスを蒸着器中に設置した。次に抵抗加熱用のタングステンボート中にアルカリハライド蛍光体(CsI:0.003Na)を入れ、抵抗加熱用電極にセットし、続いて蒸着器を排気して $2 \times 10^{-6}$ Torrの真空度とした。

次にタングステンボートに電流を流し、抵抗加熱法によってアルカリハライド蛍光体を蒸発させ化学強化ガラス上に蛍光層の層厚が300 $\mu$ mの厚さになるまで堆積させた。

次にこのパネルを大気中に取出した後、化学強化ガラスの珪素層の設けられていない面に、ポリイミドフィルム上にITOを蒸着した導電膜シート(ミクロ技術研究所製、10 $\Omega$ /□)を接着し、また蛍光層表面には20 $\mu$ m厚の透明ポリエチレンテレフタ

実施例 1 で作製したパネル A の蛍光層を加熱しないで30℃で相対湿度70%の恒温室に放置し、経時による感度変化を測定した結果を第6図曲線 p として示す。

第6図より、本発明のパネルは蛍光層を加熱することによって吸湿による感度の低下を防止し、耐用性が保証される。

##### 実施例 4

アルカリハライド蛍光体(0.9RbBr + 0.1CsI:0.0001/Tl)8重量部とポリビニルブチラール樹脂1重量部と溶剤(シクロヘキサノン)5重量部を用いて混合・分散し、蛍光層用塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に置いた500 $\mu$ m厚の化学強化ガラス支持体上に均一に塗布し、自然乾燥させて300 $\mu$ m厚の珪素層を形成した。

このようにして得られたパネルの化学強化ガラスの蛍光層の設けられていない面に実施例 1 と同様の導電性シートを接着し、また蛍光層表面には20 $\mu$ m厚の透明ポリエチレンテレフタレートシートを接着して本発明のパネル C を得た。

レートシートを接着して、第1図(b)に示した構造の本発明のパネル A を得た。

このパネル A に電極と第3図の様な温度制御回路を取付け、80℃に蛍光層を加熱しながら、30℃、相対湿度70%の恒温室に放置し、経時による感度変化を測定した結果を第6図曲線 a に示す。

##### 実施例 2

実施例 1 において、蛍光層の加熱を140℃にした以外は実施例 1 と同様にして経時による感度変化を測定し、第6図曲線 b をえた。

##### 実施例 3

実施例 1 において、支持体として予め蛍光層を設ける側に透明導電膜(ITO, 10 $\Omega$ /□)が蒸着されている500 $\mu$ m厚の化学強化ガラスを用いた以外は実施例 1 と同様にして本発明のパネル B を得た。尚透明導電膜上には透明導電膜と蛍光体との反応を防止するためのSiO膜(2000Å)が設けてある。次にこのパネル B の経時による感度変化を実施例 1 と同様にして測定し、第6図曲線 c として示す。

##### 比較例 1

実施例 1 のパネル A と本実施例のパネル C とを30℃で相対湿度80%の恒温室に十分長期間放置した後、30℃で相対湿度60%の恒温室に取り出し、第3図の様な温度制御回路を取付け、蛍光層を80℃に加熱して前記パネル A, C の感度回復の様子を調べた。結果を第8図曲線 d (パネル A)、曲線 e (パネル C) として示す。

##### 比較例 2

実施例 1 のパネル A を実施例 4 と同様にして30℃で相対湿度80%の恒温室に十分長期間放置した後、30℃で相対湿度60%の恒温室に取り出し、蛍光層を加熱しないで前記パネル A の感度回復の様子を調べた。結果を第7図曲線 q として示す。

第7図より、本発明のパネルは吸湿により一旦感度が低下しても、蛍光層の加熱により感度が回復することがわかる。尚、本発明のパネルのうちパネル A は蛍光層に結着剤を含んでいないので、感度の回復が早い。

#### 【発明の効果】

以上述べたように加熱機構を内蔵させた本発明

のパネルは、

(1) 加熱することにより、蛍光体への水分の吸着が防止され、放電線に対する感度の低下が阻止される。

(2) 加熱することにより蛍光体に吸着された水分が放出され、水分吸着による蛍光体の劣化性能が回復する。

(3) 加熱することにより、長寿命残光を引き起こすトラップレベルが減少してS/Nが向上する。

等の好ましい挙動を有し、パネルの耐用性が上がる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のパネルの態様の断面図である。第2図は発熱体の回路パターンを示す図、第3図は温度制御のブロック図である。

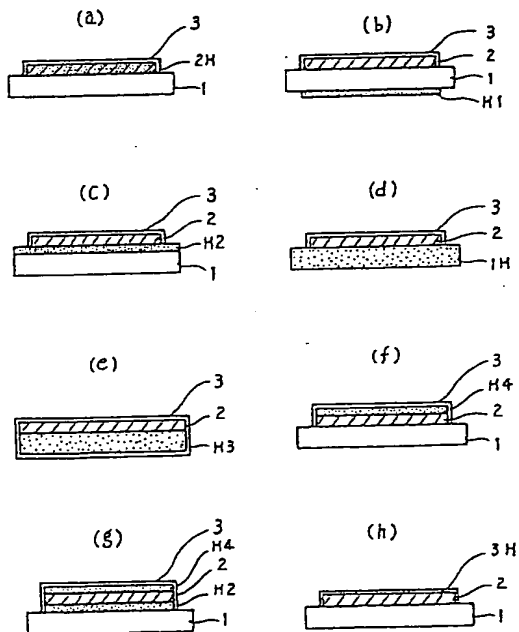
第4図はパネル蛍光層の除湿効率を示す図であり、第5図は蛍光層の含水率と感度の関係を示す図である。

第6図は防湿に対する温度効果を示し、第7図は加熱による感度回復挙動を示すグラフである。

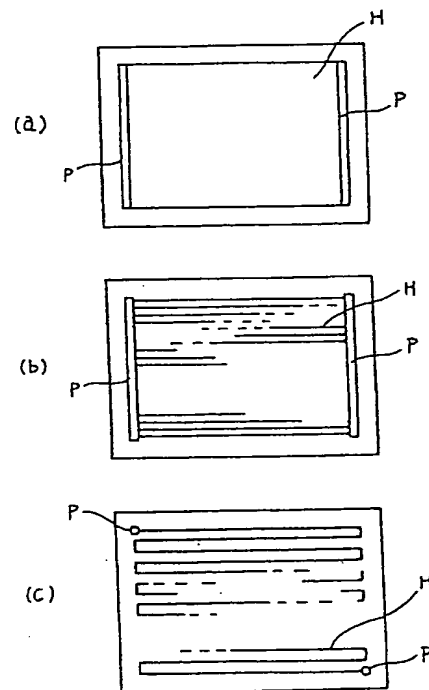
- 1 … 支持体、  
2 … 蛍光層、  
3 … 保護層、  
1 H … 発熱支持体、  
2 H … 発熱蛍光層、  
3 H … 発熱保護層、  
H 1, H 2 及び H 4 … 発熱層、  
H 3 … 支持発熱体。

出願人 小西六写真工業株式会社

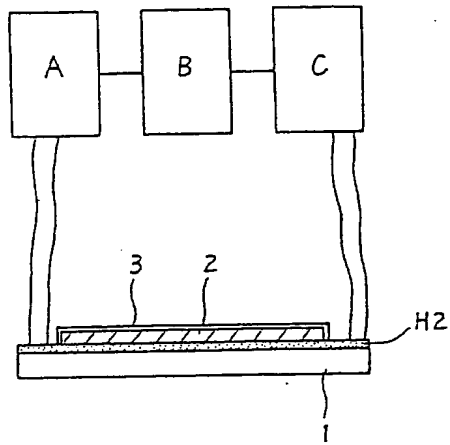
第1図



第2図

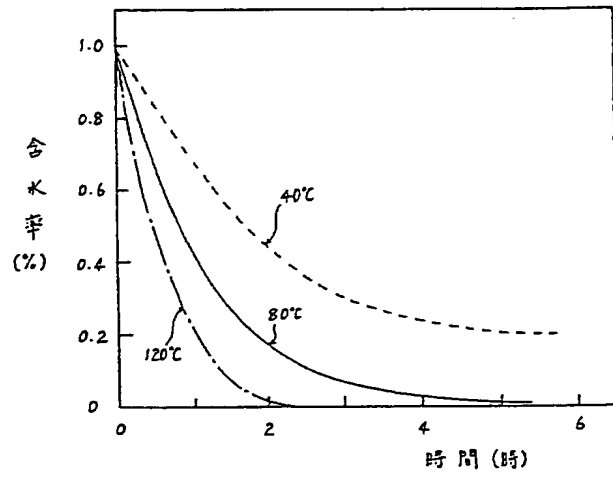


第 3 圖

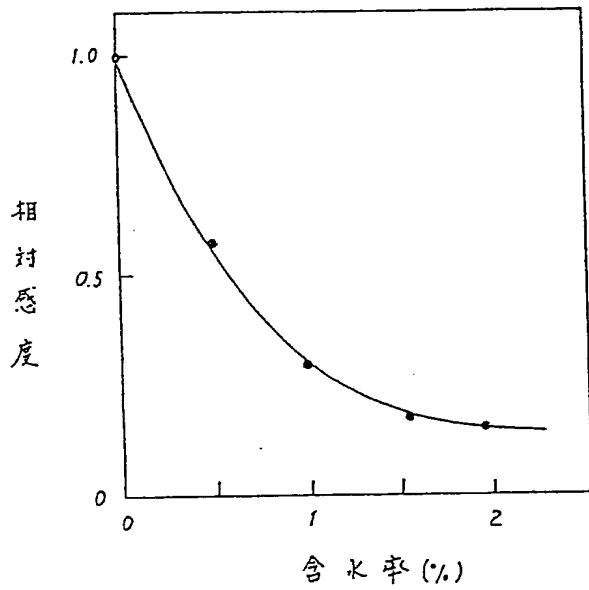


A: 溫度檢出器  
 B: 溫度制御器  
 C: C-7 用電源  
 H2: 發熱層

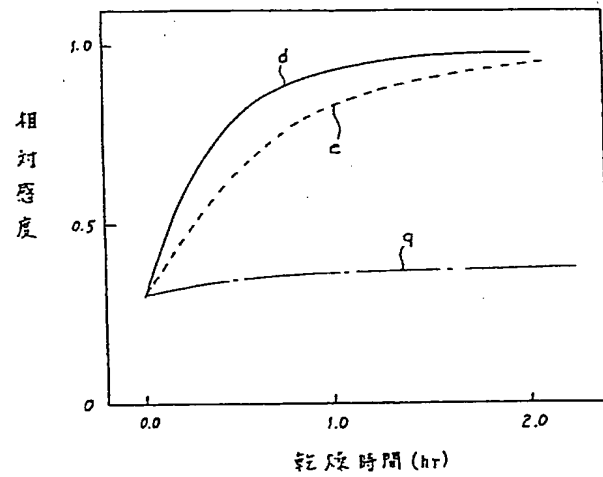
第 4 圖



第 5 圖



第 7 圖



第 6 図

